






# LIQUID INITIATOR FOR ACCELERATING THE PROGRESS OF THE ANIONIC LACTAM POLYMERIZATION, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THE USE THEREOF

**Patent number:** WO0146292  
**Publication date:** 2001-06-28  
**Inventor:** SCHMID EDUARD [CH]  
**Applicant:** EMS CHEMIE AG [CH];; LAUDONIA IVANO [CH];;  
SCHMID EDUARD [CH]  
**Classification:**  
- international: C08G69/20; C08G69/18  
- european: C08G69/18; C08G69/20  
**Application number:** WO2000EP11881 20001128  
**Priority number(s):** DE19991061818 19991221

**Also published as:**

 US6846901 (B1)  
 DE19961818 (A1)  
 EP1242507 (B1)

**Cited documents:**

 EP0872508  
 EP0786482

**Abstract of WO0146292**

The invention relates to a liquid initiator to be used in anionic lactam polymerization. Said liquid initiator contains a reaction product of carbodiimide with a protic compound and a base in an aprotic solvation agent.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Juni 2001 (28.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/46292 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 69/20, 69/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11881

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. November 2000 (28.11.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 61 818.6 21. Dezember 1999 (21.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): EMS-CHEMIE AG [CH/CH]; Reichenauerstrasse,  
CH-7013 Domat/Ems (CH).

(71) Anmelder (nur für US): LAUDONIA, Ivano [IT/CH];  
Neudorfstrasse 60, CH-7430 Thusis (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMID, Eduard  
[CH/CH]; Valbeuna, CH-7402 Bonaduz (CH).

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;  
Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/46292 A1

(54) Title: LIQUID INITIATOR FOR ACCELERATING THE PROGRESS OF THE ANIONIC LACTAM POLYMERIZATION,  
METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGINITIATOR ZUR BESCHLEUNIGTEN DURCHFÜHRUNG DER ANIONISCHEN LACTAMPO-  
LYMERISATION, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a liquid initiator to be used in anionic lactam polymerization. Said liquid initiator contains  
a reaction product of carbodiimide with a protic compound and a base in an aprotic solvation agent.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Flüssiginitiator für die Durchführung der anionischen Lactampolymerisation,  
der ein Umsetzungsprodukt von Carbodiimid mit einer protischen Verbindung und einer Base in einem aprotischen Solvatisierungsmittel  
enthält.

Flüssiginitiator zur beschleunigten Durchführung der  
anionischen Lactampolymerisation, Verfahren zu dessen  
Herstellung und Verwendung

5 Die Erfindung betrifft einen neuartigen Flüssiginitiator für die beschleunigte Durchführung der Polymerisation von Lactam, dessen Herstellung, seine Verwendung sowie die daraus hergestellten Gebrauchsgegenstände.

10

Flüssigkatalysatoren für die Polymerisation von Lactam sind seit längerem bekannt. Sie beinhalten Zusätze zu Natriumcaprolactamat, die bewirken, daß es bei Raumtemperatur flüssig ist. Diese Katalysatoren beschleunigen die Polymerisation nicht ausreichend und müssen in relativ hoher Konzentration angewendet werden. Beispiele sind DE 2 230 732 C3 sowie EP 0 438 762 B1. Mit DE 16 602 683 und DE 19 602 684 sind erstmals Flüssigkatalysatoren beschrieben, die zu-

15

sätzlich eine beschleunigende Wirkung auf die Polymerisation ausüben. Sie bestehen insbesondere aus N-substituierten, cyclischen Harnstoffen bzw. N-substituierten Säureamiden, einem Acylierungsmittel für Lactam und käuflichem Natriumcaprolactamat, gelöst in Lactam-6. Nachteil ist, daß sie in relativ hoher Konzentration angewendet werden müssen, was die Polyeigenschaften beeinflussen kann, indem z.B. der Modul herabgesetzt wird, ein Ausschwitzen der Solvatisierungskomponenten erfolgen kann sowie auch die Haftung zu als Option verwendeten Füllstoffen beeinträchtigt werden kann.

Mit DE 197 15 679 A1 ist eine Synthese von Flüssigkatalysator aufgezeigt, die viele dieser Nachteile eliminiert. So wird direkt im Solvatisierungsmittel lactamfreies Natriumcaprolactamat hergestellt und mit bevorzugt Carbodiimid umgesetzt. Zur Durchführung der Lactampolymerisation genügt bereits ein Gewichtsanteil von ca. 1 % solcher Katalysatoren.

Aus der DE 196 03 305 C2 ist weiterhin ein flüssiges Mehrkomponentensystem für die Durchführung der anionischen Lactampolymerisation bekannt bei dem ein Solvatisierungsmittel, ein Katalysator und ein Aktivator zusammen als Mehrkomponentensystem eingesetzt wird. Bei diesem Mehrkomponentensystem werden somit die einzelnen Komponenten in solvatisierter Form als Flüssigkatalysator eingesetzt. Nachteilig ist hierbei u.a. auch die begrenzte Lagerfähigkeit.

In den bisher offenbarten Verfahren zur Polymerisation von Lactam mit Hilfe von Flüssigkatalysator mit beschleunigender Wirkung sind hauptsächlich Natriumcaprolactamat, acylierende Verbindungen sowie Solvatisierungsmittel die verwendeten Ausgangsstoffe. Für viele Anwendungen sind jedoch Flüssigsysteme er

wünscht, die nur aus einer Komponente bestehen und die kein Natriumcaprolactam enthalten und damit in noch geringerer Konzentration angewendet werden können. Ziel ist es weiterhin, natriumcaprolactamatfreie Flüssigsysteme bereit zu stellen, die die Startphase der Polymerisation gezielt zu steuern vermögen.

Ferner sind lagerstabile Flüssigsysteme von hohem Interesse, welche Bausteine mitenthalten die das Verarbeitungsverhalten sowie die Endprodukteigenschaften positiv beeinflussen, wie z.B. das Entformen der Fertigteile erleichtern oder auch die Oxidations-, Hitze- und Bewitterungsstabilität verbessern.

Die Aufgabe wird in bezug auf das Flüssigsystem durch die Merkmale des Patentanspruches 1 in bezug auf das Herstellungsverfahren durch die Merkmale des Patentanspruches 20 gelöst. Das Polymergranulat ist durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 24 definiert. Die Verwendung des FI ist in Anspruch 29 angegeben. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Die Erfindung betrifft somit einen Flüssiginitiator (FI), ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung.

Der erfindungsgemäße Initiator ersetzt somit die aus dem Stand der Technik bisher bekannten Mehrkomponentensysteme. Der Initiator enthält dabei inhärent die Aktivatorfunktion und bildet in einem definierten zweiten Schritt den Katalysator.

Kennzeichen der erfindungsgemäßen Initiatoren ist, daß das für die anionische Polymerisation von Lactam notwendige Metall-Lactamat noch nicht vorliegt sondern in einer Vorauskreaktion erst gebildet wird. Die Polymerisation von Lactam mit Hilfe der erfin-

5        dungsgemässen Initiatoren kann in diskontinuierlichen und in kontinuierlichen Verfahren erfolgen und führt zu Gebrauchsgegenständen von, im Vergleich zum Stand der Technik, sehr deutlich erhöhtem Gebrauchswert, weil der erfindungsgemässe Flüssigkatalysator nicht nur die beschleunigte Polymerisation von Lactam bewirkt, sondern direkt auch die Endprodukteigenschaften in gezieltem Masse verbessern kann.

10        Besonders günstig ist, dass das Solvatisierungsmittel S aus einer Vielzahl aprotischer Verbindungen gezielt ausgewählt und an den Strukturaufbau des Initiators angepasst werden kann, sodass über die Umsetzung protischer Verbindungen P mit Carbodiimid und Deprotonierung hergestellte polymerisationsauslösende Verbindungen meist solvatisiert und verflüssigt werden können, so dass eine Vielzahl von Flüssigkatalysatoren, angepasst an die jeweiligen Verwendungszwecke, möglich sind.

20        Vorteilhaft ist weiterhin, dass über die Wahl des Carbodiimids Initiatoren möglich sind, welche die Polymerisation mit unterschiedlicher Zeitverzögerung auslösen. Dies ist insbesondere vorteilhaft bei der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen, wo es die Hauptforderung ist, dass während eines definierbaren Zeitintervalls eine tiefe Viskosität der aktivierten Schmelze vorliegt, welche Imprägnation der vorgebildeten Fasergebilde erlaubt, die dann aber anschliessend auch vollständig auspolymerisiert, so dass z.B. Verbundwerkstoffe mit hervorragenden Gebrauchseigenschaften resultieren.

35        In vielen Anwendungsfällen ist ein zeitverzögerter Start des Viskositätsanstiegs der frisch aktivierten Lactamschmelze von hohem Anwendungsinteresse, insbe

sondere dann, wenn die Schmelze nach speziellen Verfahren direkt verarbeitet wird und keine Zwangsmischung mehr erfolgen kann, wie z.B. bei Tauch- und Sprühprozessen, beim Rotationsguss, im RTM-Verfahren, bei der Pultrusion, im Monomerguss und im Reaktions-

In vielen solchen Verarbeitungsfällen ist es anwendungsentscheidend, dass die frisch aktivierte Lactamschmelze in ihrem Polymerisationsverhalten an die Verfahren angepasst werden kann, und die Matrix nach erfolgter Polymerisation in ihrem Gebrauchswert verbessert ist. So ist es wichtig, dass schon die Schmelze einen Oxidationsschutz erfährt, erhöht fließfähig ist und nach erfolgter Polymerisation das Fertigteil spontan entformt und gegen Abbau geschützt ist.

Es ist ein besonderer Vorteil, dass der Flüssiginitiator nur in einer geringen Anwendungskonzentration von 1-10 % zugefügt werden muss, weil die protische Komponente P, welche während der Synthese Teil des polymerisationsauslösenden Anteils wird, während der Polymerisation wieder freigesetzt wird und danach die vorgesehene Zusatzaufgabe übernehmen kann.

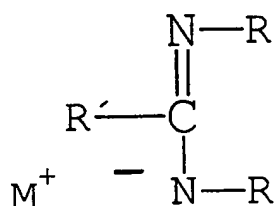
Für solche Zusatzaufgaben muss damit in vielen Fällen dem Initiator nicht separat eine speziell auszuwählende Verbindung zugefügt werden, welche dann ebenfalls verflüssigt werden müsste, was das Anwendungsvolumen des Flüssiginitiator erhöhen würde und die in vielen Fällen auch die Aktivität des Flüssiginitiators beeinträchtigen würde.

Im Falle der dargestellten Erfindung ist es so, dass

für die vorgesehene Zusatzaufgabe aus der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Additive protische Verbindungen ausgewählt werden können, welche unerwarteterweise beim Strukturaufbau des erfindungsgemässen Flüssiginitiators die Aufgabe des Lactamats übernehmen.

Für den Reaktionsablauf ist es wahrscheinlich, dass sich nach Eintrag des Flüssiginitiators in die Lactamschmelze, das aktivierte Lactam und das Lactamat in speziellen Reaktionsvorstufen bilden und dabei die protischen Verbindungen P wieder freisetzen, wonach diese ihre Zusatzaufgaben übernehmen können.

Nach Deprotonierung von P mit der Base B und Reaktion mit dem Carbodiimid kann man sich den Strukturaufbau des Initiators in etwa wie folgt vorstellen;



wobei R' die deprotonierte, protonische Komponente ist und der eine Stickstoff nun eine negative Ladung trägt und das Kation M<sup>+</sup> abgeleitet ist von Alkali- oder Erdalkalimetallen sowie Tetraalkylammonium sein kann.

Wird dieser erfindungsgemässe Initiator nun in die Lactamschmelze eingetragen, wobei die ebenfalls protische Verbindung, das Lactam, nun in hohem Überschuss vorliegt, erfolgt ein Tausch von R' gegen Lactam, wobei R' protoniert und wieder freigesetzt wird und die der P zugeordnete Aufgabe, z.B. die Stabilisierung übernehmen kann.

Gleichzeitig wird die negative Ladung am "N" von ei-



nem Lactam ein H-Atom übernehmen, wobei Lactamat, der sogenannte Katalysator für die anionische Lactampolymerisation, entsteht.

5 Weil sich nun durch Tausch von R' gegen Lactam am acylierenden Carbodiimid eine aktivierte Lactamstruktur gebildet hat und über einen H-Transfer gleichzeitig Lactamat entstanden ist, kann nun die aktivierte, anionische Lactampolymerisation ablaufen.

10 Untersuchungen bezüglich Toxizität haben gezeigt, dass handelsübliche Carbodiimide meist einen Restanteil an Isocyanat enthalten, welcher für die hohe Umweltgefährdung, insbesondere Toxizität solcher Produkte hauptsächlich verantwortlich ist. Durch den Umsatz des Carbodiimids C mit der starken Base B während der erfindungsgemässen FI-Synthese, werden nun solche Restanteile des reaktiven Isocyanats abgebaut, so dass die Toxizität des FI reduziert ist.

20 Ergänzend geht natürlich auch das Carbodiimid einen Umsatz mit dem deprotonierten P ein, so dass seine Reaktivität herabgesetzt ist und auch seine Flüchtigkeit deutlich reduziert ist.

25 Im wesentlichen verbleibt noch die hohe Basizität, die beim Umgang mit dem FI zu beachten ist.

30 Als Solvatisierungsmittel S eignen sich aliphatische, cycloaliphatische und aromatische organische Verbindungen mit solvatisierend wirkenden Strukturelementen, die keine aziden H-Atome besitzen. Solvatisierende Strukturelemente im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Heteroatome und Heterogruppen der Art:

35 -O-, -CO-, -O-CO-O-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-NR-, -CO-O-, -NR-CO-O-, -NO-, -CN-,  
-RN-CO-NR-, -NR-, -P(OR)<sub>3</sub>-, -PO(OR)<sub>3</sub>- sowie Phenoläther.

Die Striche an den Strukturelementen bedeuten dabei die chemischen Bindungen der Strukturelemente in der organischen Verbindung, welche das Solvatisierungsmittel darstellt und ein Solvatisierungsmittelmolekül mehrere solvatisierende Strukturelemente enthalten kann.

Das Solvatisierungsmittel kann auch ein Gemisch mehrerer Solvatisierungskomponenten sein.

Geeignete Solvatisierungskomponenten sind insbesondere N-alkylierte, cyclische Carbonsäureamide wie N-alkyliertes Lactam-4, -5 und -6 beispielsweise N-Methyl-, N-Hexyl-, N-Cyclohexyl und N-Octyllpyrrolidon sowie N-Octyl und N-Methylcaprolactam und vollständig N-alkylierte, insbesondere cyclische Harnstoffderivate, wobei der Alkylrest R, 1-12 C-Atome enthalten kann.

Diese Produkte entsprechen den Formeln

Formel Seite 12/19

wobei  $n_1$  2 und 3 sowie  $n_2$  3 bis 5 ist und R ein Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, der auch Heterogruppen und Heteroatome wie -O- enthalten kann, ist.

Geeignete, nicht cyclische Harnstoffderivate und Säureamide sind z.B. Tetraalkylharnstoff, wie z.B. Tetraäthylharnstoff, Diäthylacetamid und Dibutylformamid.

Weitere Solvatisierungsmittel sind z.B. das cyclische Propylencarbonat, verätherte Polyole, z.B. der Grundstruktur  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$  mit einem Molekulargewicht bis ca. 1500, veresterte Polyglykole wie z.B. Di- und Triäthylenglykoldiacetat, flüssige Phthalsäureester und cyclische Äther wie z.B. Dioxan. Oft werden Mischungen der beschriebenen Solvatisierungsmittel verwendet.

Das Solvatisierungsmittel, S, muss in der Lage sein mit Hilfe seiner solvatisierenden Strukturelemente das Umsetzungsprodukt und dabei insbesondere das zugehörige Kation so zu solvatisieren, dass ein bei Raumtemperatur flüssiges, lagerstabiles Produkt entsteht. Ferner muss es genügend stabil sein um als Reaktionsmedium zu dienen. Es muss bei der Auslösung der Polymerisation von Lactam, je nach gewählter Verfahrensvariante, genügend hoch siedend sein um keine Blasenbildung der Schmelze zu bewirken oder auch z.B. bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise, z.B. in einem Doppelwellenextruder, zufolge genügender Flüchtigkeit teilweise oder vollständig entfernt werden können. Damit eignen sich je nach vorgesehenem Anwendungsverfahren sowohl hoch- als auch tiefersiedende Komponenten S.

Will man z.B. in einem diskontinuierlichen Prozess Verstärkungsfasergebilde mit frisch aktivierter Lactamschmelze blasenfrei imprägnieren, so sind Solvatisierungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 200 °C vorteilhaft; will man im Extruder Lactam kontinuierlich zum Polylactam umsetzen, so ist ein tiefsiedendes Solvatisierungsmittel mit Siedepunkt z.B. unter 180 °C insbesondere dann vorteilhaft, wenn eine weichmachende Wirkung unerwünscht ist.

In vielen Fällen ist es speziell vorteilhaft, die Solvatisierungskomponente durch Verbindungen mit spezieller Wirkung zu erweitern. Diese können z.B. mit-

5 gegen die Einwirkung von Licht, Hitze und Oxidation zu schützen. Sie sind bevorzugt so auszuwählen, dass sie keine aziden H-Atome enthalten.

Auch Komponenten in geringen Anteilen die eine nukle-

10 ierende oder entformende Wirkung im Polylactam ausüben sind oft erwünscht, ebenso Zusätze mit weichmachender Wirkung, wie z.B. o-Phthalsäureester, vollständig veresterte Polyole z.B. von Äthylenglykol oder Glycerin mit Essigsäure.

15 Weitere, oft hilfreiche Zusätze betreffen z.B. optische Aufheller und sogenannte Tracer. Die notwendige Einsatzmenge ist dabei überprüft und Stand der Technik und kann den technischen Datenblättern zu solchen

20 Produkten entnommen werden.

Das Carbodiimid C kann dabei eine aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Grundstruktur besitzen. Bei den aliphatischen Carbodiimiden sind die be-

25 vorzugt, welche einen linearen oder verzweigten Rest mit 1-20 C-Atomen besitzen. Besonders günstig sind cycloaliphatische Carbodiimide. Bevorzugt sind dabei N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide, die auch substituiert sein können.

30 Speziell geeignete Carbodiimide sind N,N'-Diisopropylcarbodiimid, N,N'-Di(o-tolyl)-carbodiimid, N,N'-

Dicyclohexylcarbodiimid, 2,2',6,6'-Tetraisopropylphenylcarbodiimid und Poly-(2,2-diisopropyl)-p-phenylencarbodiimid.

35

Geeignete protische Mittel P mit einem  $pK_A$  von mindestens 13 sind z.B. Alkohole ab C-Zahl 1 aufwärts bis ca. 12, bevorzugt bis 6. Geeignete Vertreter sind z.B. Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Hexanol und Benzylalkohol. Besonders günstig ist Methanol. Ferner sind es Amine wie z. B. Tridecylamin, das oft als flüssiges Isomerengemisch vorliegt, Cyclohexylamin, ferner OH-terminierte Polyäthylenoxide, Polypropylenoxide und Polybutylenoxide mit bevorzugt Molekulargewicht unter ca. 400, die bevorzugt nur einen Anteil von P ausmachen.

Speziell geeignete protische Komponenten P sind auch Carbonsäureamide. Abhängig von ihrem strukturellen Aufbau können sie die Startphase der Polymerisation wesentlich beeinflussen und Zusatzaufgaben im Fertigteil übernehmen, wie z.B. das Entformungsverhalten verbessern. Bausteine für Carbonsäureamide sind Monomere mit 1-20 C-Atomen z.B. Mono- und Diamine wie Hexylamin, Cyclohexylamin, Isotridecyclamin, Diaminohexan und Äthergruppenhaltige Mono- und Diamine sowie Mono- und Dicarbonsäuren wie Essigsäure, 2-Ethylhexansäure, Pelargonsäure und Adipinsäure. Um niedermolekulare Carbonsäureamide bereitzustellen wird dabei z.B. ein Monoamin mit einer Monocarbonsäure oder ein Diamin mit 2 Moleinheiten Monocarbonsäure oder auch eine Dicarbonsäure mit 2 Moleinheiten Monoamin umgesetzt.

Ferner eignen sich als protische Verbindungen spezielle, meist sterisch gehinderte Amine, die das Polylactam gegen Hitze- und Lichteinwirkung zu stabilisieren vermögen, wie z.B. das Handelsprodukt Tinuvin® 770 von Ciba SC®, sowie ergänzend die OH-Gruppen mitenthaltenden Stabilisatoren Chimassorb 81® und Tinu-

vin 571<sup>®</sup> ebenfalls von Ciba CS.

Geeignete Carbonsäureamide mit ausgezeichneter stabilisierender Wirkung sind ferner Tinuvin 312<sup>®</sup> von Ciba SC sowie Nylostab<sup>®</sup> S-EED von Clariant, wobei dieses Produkt zusätzlich sterisch gehinderte Aminogruppen enthält. Diese Amine werden auch als "hindered amine light stabilizer" (HALS) bezeichnet. Die chemische Struktur dieser Handelsprodukte sind in der Abb. 1 bis 5 dargestellt.

Dies sind nur beispielhaft aufgeführte Stabilisatoren, denn sterisch gehinderte Amine, Carbonsäureamide und Hydroxidgruppen insbesondere phenolisches OH mitenthaltende Stabilisatoren sind wesentliche Verbindungsklassen, die als Hitze- und Lichtstabilisatoren für Polyamide dienen.

Weitere, geeignete Anlagerungsverbindungen sind z.B. Butanonoxim, Malonsäureester wie etwa Diäthylmalonat, Azoverbindungen wie 1.2.4-Triazol und 3.5-Dimethylpyrazol. Solche Verbindungen machen oft nur einen Anteil von P aus und werden z.B. bevorzugt in Kombination mit Methylat eingesetzt.

Die für die Neutralisationsreaktion von P eingesetzte Base B muss eine für den Reaktionsablauf genügende Basizität aufweisen und bevorzugt nach der Neutralisation unter Wärme- und Vakuumeinwirkung kontinuierlich abgezogen werden können. Alternativ kann sie, wie z.B. das Methylat, direkt als protisches Mittel P wirken.

Bevorzugt eingesetzte Basen haben ein Alkali-, Erdalkali- oder Tetraalkylammonium Kation und ein Alkoholat, Amid, Hydrid oder Alkylat als Anion. Ist das

Anion z.B. Alkoholat oder Amid, kann es direkt als P wirken.

5 Beispiele sind Alkali- und Erdalkalimetallalkoholate, besonders Methylate und Ethylate, wie z.B. Natrium-methylat und -ethylat oder Alkoholate von Lithium, Kalium und Magnesium oder auch Tetralkylammonium-alkoholat, Metallhydride, wie z.B. Natriumhydrid, Me-  
 10 tallalkyle wie z.B. Butyllithium, Amide, wie z.B. Natriumamid, oder auch Alkali- und Erdalkalimetalle, die z.B. mittels Eisen(II)-Ionen aktiviert sein können.

15 Wird als Base ein niedermolekulares Alkoholat von Alkali oder Erdalkalimetall, wie z.B. Natriummethylat, verwendet, so wird es vorteilhaft direkt gelöst im entsprechenden Alkohol zugefügt, der während und nach erfolgter Umsetzung über Wärme- und Vakuumeinwirkung wieder entfernt wird. Dieses Konzept kann auch für  
 20 andere der aufgeführten Basen wie z.B. Butyllithium, gelöst in Heptan, angewendet werden.

25 Bei extrem luft- und feuchteempfindlichen Basen, wie z.B. Metallhydriden oder Alkalimetall, wie z.B. Natrium, kann Petroläther oder ein Alkan direkt als Schutzmittel für die Lagerung und Zugabe dienen, wonach Entfernung dieser Art von Schutzmittel wieder über Wärme- und Vakuumeinwirkung erfolgt.

30 Diese Löse- und Schutzmittel für die Base unterscheiden sich somit in Aufgabe und Wirkung von der solvatisierenden Komponente S.

35 Der erfindungsgemäße Flüssiginitiator besteht im wesentlichen aus einer solvatisierend, d.h. verflüssigend wirkenden Komponente dem Solvatisierungsmittel

S welche die negativ geladene, beschleunigend wirkende Komponente des Flüssiginitiator sowie das zugehörige Kation solvatisiert und verflüssigt, also dem Carbodiimid C mit aromatischer bzw. (cyclo)-aliphatischer Grundstruktur, umgesetzt mit einer protischen Verbindung P und durch eine starke Base B deprotoniert, wobei der Umsatz von C auch direkt mit der Base erfolgen kann.

10 Abhängig vom Typ des gewählten Carbodiimids, kann der Umsatz dabei über Bildung einer echten chemischen Bindung (bevorzugt bei aromatischem Carbodiimid) bzw. über Bildung einer durch das Kation in seiner Struktur stabilisierten Additionsverbindung erfolgen (cyclo)-aliphatisches Carbodiimid).

Dabei herrscht insbesondere eine breite Auswahl in bezug auf die protische Verbindung P deren  $pK_A$  grösser als 13 sein sollte.

20 Weil die protische Verbindung P während der Polymerisation von Lactam bei Verwendung des erfindungsgemässen Initiators wieder frei gesetzt wird, kann sie danach in der Polylactammatrix vielfältige Zusatzaufgaben übernehmen wie: Stabilisierung der Polylactammatrix gegen Hitze- und Bewitterungsabbau, verbessertes Entformen des Fertigteils und erhöhter Schmelzefluss des Polylactams.

30 Die protische Verbindung P kann auch eine Chromphorwirkung im Fertigteil ausüben mit z.B. Farbgebung und Fluoreszenz.

35 Wegen der vielfältigen, möglichen Wirkungen der Komponente P werden vorteilhafterweise auch Kombinationen von P eingesetzt, wobei z.B. ein Anteil für



die Stabilisierung, ein Anteil für die verbesserte Verarbeitung (Schmelzefluss und Entformung) und ein möglicherweise verbleibender Anteil direkt die Base, B, ist.

5

10

Angepasst an die Wahl der protischen Verbindung, P, und insbesondere ihre Zusammensetzung muss gezielt auch das Solvatisierungsmittel S ausgewählt werden, so dass vorteilhaft mit einem minimalen Solvatisierungsmittelanteil die vollständige Verflüssigung des Umsetzungsproduktes erfolgt.

15

Als allgemeine Regel erfolgt die Herstellung des Flüssiginitiators FI direkt in dem Solvatisierungsmittel, S.

20

Dabei sind bevorzugt gut getrocknete (von Feuchte befreite) Komponenten zu verwenden und es wird unter Schutzgas gearbeitet.

25

Bevorzugt werden die Komponenten in einem Molverhältnis von je 1 zueinander eingesetzt, wobei das Carbodiimid, die Basis für die Stöchiometriefestlegung ist.

30

Der Molanteil der Base B, sollte dabei vorteilhafterweise leicht über 1 (bezogen auf Carbodiimid C) liegen und kann C z.B. um 10 Äquivalent-% übersteigen damit sich das gesamte Carbodiimid, mit der deprotonierten Verbindung P und gegebenenfalls direkt mit der verbleibenden Base B umsetzen kann und z.B. auch Restanteile an Isocyanat vollständig umgesetzt werden.

35

Angepasst an die gewünschte Wirkung von P kann somit P in seiner Zusammensetzung gezielt variiert werden. Ein Molanteil protischer Verbindung, P, der über C

bzw. B wesentlich hinausgeht, sollte jedoch vermieden werden, weil dadurch eine Beeinträchtigung der Katalysatorwirkung erfolgen kann.

5       Vorteilhafterweise wird P in einem Unterschuss bezogen auf C angewendet, wobei dann die nicht für die Neutralisation von P benötigte Base B die Wirkung von P übernimmt und sich mit C umsetzt.

10       Die Synthese muss im wesentlichen so gesteuert werden, dass möglichst der gesamte Anteil der protischen Verbindung P, deprotoniert wird und sich mit C umsetzen kann. Ein zum mindestens geringer Überschuss an B ist dabei vorteilhaft.

15       Zur praktischen Durchführung des Verfahrens bieten sich verschiedene Möglichkeiten an, wobei jeweils angestrebt wird die Synthese direkt in S durchzuführen und keine Zwischenprodukte als Feststoff zu isolieren.

20

Im wesentlichen erfolgen im Solvatisierungsmittel, S, somit Umsatz von C mit P und Deprotonierung mit einer starken Base B, wobei die Komponenten so gewählt werden, dass ein bei RT-flüssiger und aktiver Flüssigkatalysator entsteht.

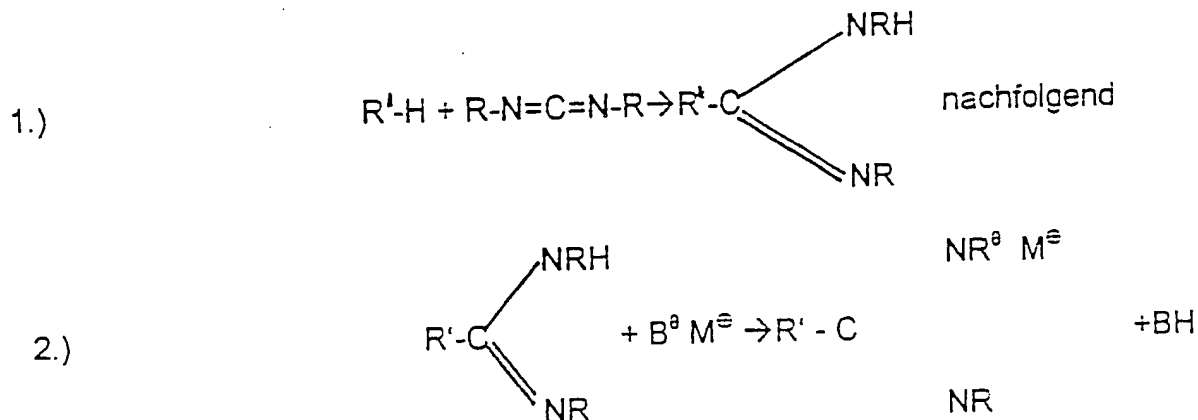
25

Dabei kann man im wesentlichen so vorgehen, dass man P mit Hilfe von B deprotoniert und sodann mit C umsetzt, wobei C schon von Anfang an mitanwesend sein kann. Dabei kann die Reaktion auch so ablaufen, dass sobald die Reaktionslösung in den stark basischen pH-Bereich übergeht, P mit C reagiert und sodann die Neutralisation direkt am Umsetzungsprodukt von P mit C erfolgt, was insbesondere im Falle von aromatischem Carbodiimid der Fall ist.

30

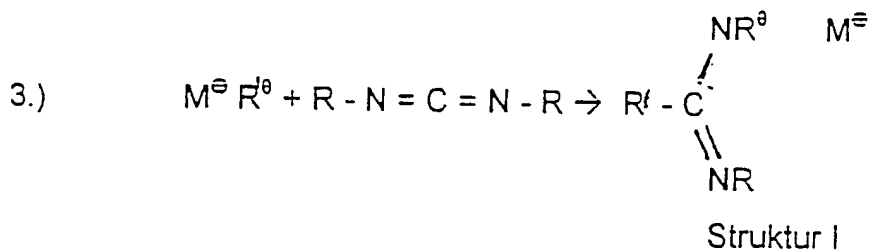
35

Dieser Reaktionsablauf lässt sich wie folgt darstellen, wobei R'-H die protische Verbindung P darstellt:



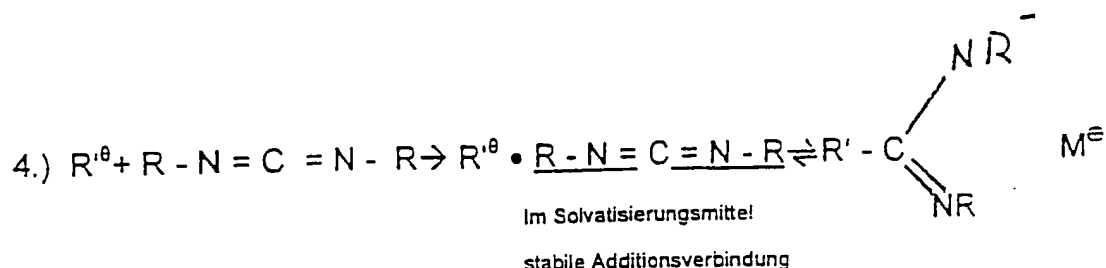
wobei B<sup>⊖</sup> die Base, und BH die protonierte Base darstellen, während M<sup>⊕</sup> das zugehörige Kation ist.

Wird P zuerst deprotoniert und sodann Carbodiimid C zugefügt, so erfolgt im Fall von aromatischem Carbodiimid wohl folgender Reaktionsablauf:



Bei cycloaliphatischem Carbodiimid ist davon auszugehen, dass das deprotonierte P mit C eine Art Additionskomplex ausbildet, der später bei Zugabe des Flüssiginitiator zur Lactamschmelze zunächst langsam in die Struktur I übergeht, sodass die Auslösung der Lactampolymerisation mit Zeitverzögerung einsetzt, was in vielen Fällen ausserordentlich erwünscht ist.

Den Reaktionsverlauf bei Zugabe von deprotoniertem P zu C kann man dabei wie folgt darstellen:



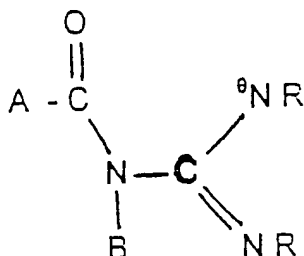
10 Die genaue Struktur des Flüssiginitiators ist nicht abschliessend bekannt. In der Darstellung über die Reaktionsverläufe bedeutet je  $M^{\oplus}$  das Kation, im Allgemeinen  $Na^{\oplus}$ , das über das Anion von P und das Carbo-

15 diimid und insbesondere das zusätzliche Solvatisierungsmittel S in geeigneter räumlicher Anordnung seine Koordinationsstellen so besetzen kann, dass Verflüssigung zum Flüssiginitiator erfolgt. In der

20 einfachen Modellvorstellung kann man als Vergleich das Lösen eines Salzes in Wasser heranziehen, wobei Wasser Koordinationsstellen mitbesetzt, also die Funktion des Solvatisierungsmittels ausübt.

25 Nimmt man zum weiteren Verständnis das Umsetzungsprodukt von Carbonsäureamid anion mit aromatischem Carbo-

diimid so ergibt sich ein Anion der Struktur:



35 bei dem 3 solvatisierungsfähige "N" direkt an einem zentralen C-Atom angeordnet sind worauf wohl die gute

Solvatisierungsfähigkeit beruht.

Die Flüssiginitiator-Synthese lässt sich im praktischen Versuch z.B. nach folgenden, beispielhaften Reaktionsabläufen durchführen:

- P wird in S gelöst und danach über Zugabe der Base, B deprotoniert, wobei die Temperatur der Reaktionslösung z.B. 60-120 °C beträgt und zur vollständigen Entfernung des Reaktionsproduktes unter Vakuumeinwirkung gearbeitet wird, oder
- man fügt die Base, B dem S zu, wobei B z.B. als fein verteilter Feststoff vorliegen kann, sodann fügt man P zu und entfernt unter Wärme und Vakuumeinwirkung die protonierte Base.

Die deprotonierte Verbindung P kann bei der Umsetzungstemperatur von z.B. 80-100 °C vollständig oder teilweise ausfallen.

Nun wird das Carbodiimid C zugefügt und gegebenenfalls unter Wärme sowie bei Bedarf auch Vakuumeinwirkung nachreagiert und danach abgekühlt, wonach der bei RT flüssige Initiator vorliegt.

Die Zugabe der Komponenten erfolgt dabei bevorzugt portionen- bzw. tropfenweise damit der Reaktionsablauf gezielt unter geeigneten Bedingungen ablaufen kann.

Die Verflüssigung bei Zugabe von C ist voraussichtlich darauf zurückzuführen, dass das Umsetzungsprodukt von deprotoniertem P mit C das der Base zugeordnete Kation bevorzugt solvatisieren kann.

Eine bevorzugte Variante verläuft so, dass man gemeinsam C und P schon zu Beginn dem Solvatisierungsmittel zufügt und damit in Gegenwart von C die Deprotonierung von P über Zugabe von B durchführt.

5

Durch diese Vorgehensweise kann oft Bildung eines Feststoffes während der Synthese verhindert werden, weil schon von Beginn an genügend Solvatisierungsstellen für das zugehörige Kation im Umsetzungsprodukt von P mit C zur Verfügung stehen.

10

In praxisgeeigneten Vorgehensweisen wird die Base oft in einem Lösemittel zugefügt. Das Hauptbeispiel ist dabei Natriummethylat zu 30 Gew.-% gelöst in Methanol oder auch metallisches Natrium in einem Kohlenwasserstoff, wie Petroläther als Schutzmittel gegen Angriff durch Spuren von Luftsauerstoff. Werden solche Löse- oder Schutzmittel zum Eintrag der Basen mitverwendet, so werden sie während oder nach der erfolgten Neutralisationsreaktion unter Wärme- und Vakuumeinwirkung wieder entfernt.

15

20

Der Flüssiginitiator kann auch ein Umsetzungsprodukt sein, bei dem bis zu 50 % des Carbodiimids durch Isocyanat ersetzt worden sind. Eingesetzt werden können Monoisocyanate und Diisocyanate sowie Thioisocyanate, die eine aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder aliphatisch-aromatische Grundstruktur haben. Die aromatische Struktur kann halogeniert und alkyliert sein.

25

30

Beispiele für flüssige Isocyanate, sind Phenylisocyanat und substituierte Phenylisocyanate, Cyclohexylisocyanat, Toluylendiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanate und Dicyclohexylmethandiisocyanat.

35

Die Flüssiginitiatoren werden zur Polymerisation von Lactam in kontinuierlichen und in diskontinuierlichen Verfahren eingesetzt.

5. Dabei hat es sich gezeigt, dass die Zeit bis zum beginnenden Viskositätsanstieg von frisch aktivierter Lactamschmelze LC stark abhängt von der Konzentration an Flüssiginitiator sowie der Temperatur der LC-Schmelze, sowie von der Art des gewählten Flüssiginitiators.

15 Standardmessmethode zum Vergleich des Polymerisationsverlaufes ist dabei die Zeit  $T_u$  die vergeht bis ein Magnetrührstab in der frisch aktivierten Lactamschmelze stehen bleibt und wobei diese Zeit als  $T_u$  bezeichnet wird.

20 Während man Lactam-12 bedingt durch seinen Schmelzpunkt, vorteilhafterweise bei einer Temperatur von mehr als 170 °C über Zugabe der Flüssiginitiatoren polymerisiert, lässt sich Lactam-6, bedingt durch seinen deutlich tieferen Schmelzpunkt, z.B. schon bei 80 °C mit Flüssiginitiator aktivieren und danach unter geeigneter Temperaturführung der Polymerisation unterziehen. Dabei gilt, daß sich bei Absenkung der 25 Temperatur die  $T_u$ -Zeit und damit der Polymerisationsablauf verlängert und bei Erhöhung der Schmelztemperatur beschleunigt.

30 Erweist sich ein Flüssiginitiator bei den gewählten Bedingungen als schnell, so sollte für seine Einmischung in Lactam auf Verwendung eines Magnetrührstabes verzichtet werden, weil eine homogene Einmischung nicht mehr gewährleistet ist.

35

Die  $T_u$ -Zeit ist bei Bedingungen bei denen Flüssig-  
initiatoren schnell sind nicht mehr genau bestimmbar,  
sondern die Zugabe muss von einem raschen und inten-  
siv wirkenden Mischvorgang, der homogenes Einmischen  
5 gewährleistet, begleitet sein.

Geeignet sind damit bei Bedingungen bei denen die In-  
itiatoren die Polymerisation rasch auslösen, Ver-  
fahren bei denen die Schmelze nach der Flüssigini-  
10 tiator-Zugabe während längerer Zeit einer Zwangs-  
mischung unterworfen ist wie z.B. der Polymerisation  
einer frisch aktivierten Schmelze in einem Doppelwel-  
lenextruder.

15 Bedingungen bei denen die Initiatoren schnell wirken,  
eignen sich somit für Verfahren bei denen eine  
Zwangsmischung und Förderung der Schmelze gewährlei-  
stet ist.

20 Wird dabei etwa auf einem Doppelwellenextruder konti-  
nuierlich polymerisiert, so können bei geeignetem  
Aufbau des Extruders, mehrere Verfahrensschritte dir-  
ket hintereinandergeschaltet werden.

25 So erfolgt z.B. in einer ersten, definierten Zone die  
Polymerisation zum Polylactam, sodann kann in einem  
definierten anschliessenden Verfahrensschritt das  
schmelze-flüssige Polylactam direkt über Zugabe von  
Additiven im Sinne einer Endproduktformulierung modi-  
30 fiziert werden.

Die dabei getrennt oder gemeinsam zuzusetzenden Addi-  
tive beinhalten die gesamte Auswahl der bekannten Po-  
lyamidzusätze, wie z.B. Stabilisatoren jeder Art,  
35 Glasfasern und Mineralien, Fremdpolymer, wie Schlag-  
zähmittel, Antiflammmittel sowie Weichmacher, Verar-



beutungshilfsmittel und Färbemittel, wie Russ, sowie beliebige Kombinationen dieser Zusätze.

5           Anschliessend kann die Schmelze kontinuierlich ausgetragen und granuliert oder auch, bei Wahl eines geeigneten Formgebungswerkzeugs, direkt zu einem Endprodukt, wie z.B. einem Rohr oder Profil, formgebend verarbeitet werden. Bedingungen bei denen ein rascher Lactamumsatz erfolgt eignen sich also überall dort,  
10           wo die aktivierte Lactamschmelze zunächst einer Zwangsmischung unterworfen ist.

15           Ein weiteres Beispiels für die Verwendung der erfindungsgemäßen Flüssiginitiatoren ist der Reaktions-spritzguss auf einer Spritzgiessmaschine mit Aufschmelzextruder, wobei z.B. über den Flüssiginitiator-Anteil, die Temperaturführung und die Verweilzeit der Polymerisationsverlauf gesteuert werden kann. Bei geeigneter Wahl der Komponente P im Flüssiginitiator  
20           entformen dabei die Teile spontan und sind stabilisiert gegen Abbau (Hitze, Bewitterung und Oxidation).

25           Bei Temperaturerhöhung der Lactamschmelze, z.B. von 200 °C auf 250 °C und darüber hinaus, werden relativ langsame Initiatoren ebenfalls schneller und eignen sich damit praktisch gleichwertig gut für die kontinuierliche Polymerisation, z.B. auf einem Extruder.

30           Langsame Flüssiginitiatoren sind insbesondere für kontinuierliche Prozesse geeignet bei denen während des Zeitintervalls der tiefen Viskosität der aktivierten Lactamschmelze spezielle Verfahrensschritte ablaufen müssen, wie z.B. die Imprägnation von parallel angeordneten Rovings, auch in Kombination mit Geweben (oder als allgemeinem Ausdruck Fila-  
35           mentstrukturen), wobei auch Füllstoffe anwesend sein

können in sogenannten Pultrusionsprozessen. Der gro-  
 sse Vorteil ist dabei, dass die frisch aktivierte  
 Lactamschmelze während eines definierten Zeitinter-  
 valles dünnflüssig und benetzungsaktiv ist und damit  
 5 Filamentstrukturen sehr gut durchdringen und benetzen  
 kann, wonach bei geeigneter Wahl der Komponente P die  
 Matrix ein bevorzugtes Verhalten zeigt, indem z.B.  
 das Fertigteil spontan entformt sowie auch gegen Hit-  
 ze- und Bewitterungsabbau geschützt ist.

10 Mit sogenannt langsamen Flüssiginitiator kontinu-  
 ierlich aktivierte Lactamschmelze kann natürlich auch  
 in kontinuierlichen Spritz-, Tauch- und Ummantelungs-  
 prozessen verarbeitet werden, wobei wieder über spe-  
 15 zielle Wahl der Komponente, P, der Flüssiginitiator  
 gezielt an die Bedürfnisse des jeweiligen Verarbei-  
 tungsprozesses angepasst werden kann.

20 Sogenannt langsame Flüssiginitiatoren sind insbe-  
 sondere für diskontinuierliche Prozesse hervorragend  
 geeignet, wo eine Phase tiefer Viskosität für den  
 Formgebungsschritt notwendig ist.

25 Dabei kann der Flüssiginitiator z.B. mittels eines  
 Mischaggregats während eines definierten Zeitinter-  
 valls direkt in einen Lactamschmelzstrom, der während  
 eines definierten Zeitintervalls strömt, eindosiert  
 werden, wonach der aktivierte Schmelzestrom für den  
 vorgesehenen Prozess, z.B. die Benetzung und voll-  
 30 ständige Durchdringung von Filamentanordnungen in ei-  
 nem Resin-Transfer-Molding Verfahren direkt verwendet  
 wird.

35 Man kann natürlich auch portionierte Lactamschmelze-  
 massen über rasches Einmischen mit langsamen Flüssig-  
 katalysatoren aktivieren und nachfolgend z.B. im Mo-

nomerguss, im Reaktivspritzguss, im Rotationsguss im Schleuderguss und weiteren Taktverfahren verarbeiten, wobei vielfältige Variationsmöglichkeiten gegeben sind indem z.B. gleichzeitig zum Initiator Zusätze eingemischt werden können und auch die Form Beschich-  
5 tungen, Zusätze oder zu umhüllende Komponenten, z.B. eingelegt, enthalten kann.

10 All diesen Variationsmöglichkeiten kommt es zugute, dass die Schmelze zunächst während einer definierten Zeit äusserst dünnflüssig ist.

15 Eine grosse Praxiseignung für viele Prozesse ergibt sich ferner über die Möglichkeit zur Anpassung der Komponente P der Flüssiginitiatoren an das gewählte Verfahren und die Produkteigenschaften.

20 Besonders bevorzugt für die Durchführung der dargelegten Verfahren ist Lactam-12 weil es in einem breiten Temperaturbereich von z.B. 170-320 °C vollständig zu Polylactam umgesetzt werden kann und sich danach auch kein Lactam rückbildet.

25 Wie bei der anionischen Lactampolymerisation üblich und dem Fachmann bekannt ist bei der Durchführung der Verfahren von trockener Lactamschmelze auszugehen und unter trockenem Intertgas zu arbeiten.

30 Dies gilt insbesondere dann, wenn die Schmelze intensiv mit einer gasförmigen Phase in Berührung tritt wie z.B. bei Tauch-, Spritz- und Ummantelungsprozessen.

35 Ein wesentlicher Vorteil bei all diesen Verfahren ist es ferner, dass der erfindungsgemässe Flüssiginitiator bei Kontakt mit Lactamschmelze die Polymeri-

sation sofort starten kann und nicht erst Schmelzeströme enthaltend Katalysator und Aktivator intensiv gemischt werden müssen damit ein gleichmässiger Polymerisationsverlauf einsetzen kann.

5

10

Wie bereits aus der Verfahrensbeschreibung mit den vielfältigen Variationsmöglichkeiten hervorgeht, können auf Basis der erfindungsgemässen Flüssiginitiatoren und Anwendung kontinuierlicher sowie diskontinuierlicher Verfahren eine Vielzahl von Gebrauchsgegenständen hergestellt werden wie:

15

20

Rohre, Profile, Ummantelungen, Beschichtungen, Spritzgussteile, Hohlkörper, Gussteile, Verbundwerkstoffteile mit kontinuierlicher und diskontinuierlicher Strukturausprägung sowie Granulate, die wieder aufgeschmolzen und in üblichen Thermoplastprozessen weiterverarbeitet werden können. Dabei lassen sich im Pultrusionsverfahren direkt Profile oder auch langfasersverstärkte Granulate herstellen, die in einem Folgeschritt, bevorzugt nach dem Spritzgiessverfahren, zu Gebrauchsgegenständen umgeformt werden können und die Fasern bevorzugt Galsfasern oder C-Fasern sind.

25

30

35

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Polymergranulat das unter Einsatz des Flüssiginitiators wie vorstehend beschrieben, hergestellt worden ist (Patentanprüche 24 bis 28). Das erfindungsgemäße Polymergranulat zeichnet sich besonders dadurch aus, daß es über eine sehr lange Zeitspanne lagerfähig ist. Das Polymergranulat kann dann anschließend durch Aufschmelzen mit entsprechenden Formgebungswerkzeugen zu Produkten wie vorstehend bereits beschrieben, weiterverarbeitet werden. Das Polymergranulat nach der Erfindung wird bevorzugt aus Lactam-6 und/oder Lactam-

12 erhalten. Beim Polymergranulat nach der Erfindung kann der Flüssiginitiator in einer Konzentration von 0,3-10 Gew.-%, bevorzugt 0,5-3,0 Gew.-% eingesetzt werden.

5

Bei der Herstellung des Polymergranulates ist besonders die Variante bevorzugt, bei der die Polymerisation in einem Doppelwellenextruder vorgenommen wird.

10

Die Erfindung soll nun anhand von Beispielen näher erläutert werden.

### Beispiele

15

Den Beispielen voran geht eine Tabelle mit den verwendeten Abkürzungen, welche ergänzend die Molekulargewichte oder bei bifunktionellen protischen Verbindungen das Äquivalentgewicht enthält.

20

Die Beispiele sind anschliessend in Tabellenform zusammengefasst, wobei jeweils das Vorgehen bei einer Serie gleichartiger Versuche genauer beschrieben ist und jeweils Teil a) die stöchiometrische Zusammensetzung des Flüssiginitiators und Teil b) die Polymerisationsbedingungen und die Analysenergebnisse von Polymerisationsversuchen zusammenfasst.

25

In den Beispielen bedeutet  
bei den Solvatisierungsmittel, S:

30

| Abkürzung | Substanz                  | Äquivalentgewicht |
|-----------|---------------------------|-------------------|
| NMP       | N-Methylpyrrolidon        | 99                |
| NOP       | N-Octylpyrrolidon         | 197               |
| DMEU      | Dimethylethylenharnstoff  | 114               |
| DMPU      | Dimethylpropylenharnstoff | 128               |

bei den Carbodiimiden, C:

| Abkürzung | Substanz  | Äquivalentgewicht |
|-----------|---|-------------------|
| DCC       | Dicyclohexylcarbodiimid<br>aliphatisches Carbodii-<br>mid | 206               |
| S7000     | Bis-(2,6-diisopropyl-<br>phenyl) carbodiimid              | 362,5             |

5

bei den protischen Verbindungen, P:

| Abkürzungen | Substanz  | Äquivalentgewicht |
|-------------|---|-------------------|
| MeOH        | Methylalkohol   | 32                |
| Ny          | Nylostab S-EED*   | 221               |
| I 245       | Irganox 245**   | 294               |
| T 312       | Tinuvin 312**   | 312               |
| T571        | Tinuvin 571**   | 394               |
| I 5057      | Irganox 5057**  | 393               |
| Amid 23     | lineares Carbonsäureamid<br>aus Isotridecylamin und<br>Essigsäure | 241               |

10

bei den Basen, B:

| Abkürzung | Substanz  | Äquivalentgewicht |
|-----------|---|-------------------|
| NaOMe     | beispielhaft ist Natriummethylat<br>als ca. 30 %ige Lösung in Metha-<br>nol oder als Feststoff angewendet | 54                |

\* Handelsprodukt der Firma CLARIANT, Basel

\*\* Handelsprodukt der Firma CIBA SC, Basel

In den Tabellen a) bedeuten

- |    |   |
|----|---|
| 1  | das Carbodiimid C   |
| 5  | 2 die protische Verbindung P wobei zu berücksichtigen ist, dass in einem Beispiel oft mehrere protische Verbindungen gleichzeitig verwendet wurden  |
| 10 | 3 die Base, B, welche in bevorzugten Fällen (Bsp. Na.Ome, Na.Oet) auch direkt als protische Verbindung dienen kann  |
| 15 | 4 das Solvatisierungsmittel, S, wobei auch hier mehrere Solvatisierungsmittel gleichzeitig verwendet werden können  |
| 20 | 5 das Äquivalentverhältnis der verwendeten Komponenten. Sind gleichzeitig mehrere protische Verbindungen bzw. S-Mittel verwendet, so sind ihre Äquivalentanteile untereinander aufgeführt |
| 25 | 6 je den Feststoffanteil des Ansatzes bestehend aus dem Umsetzungsprodukt   |
| 30 | 7 die Konzentration der aktiven Komponente des Flüssiginitiators, je berechnet als Äquivalent pro kg der gesamten Flüssiginitiator-Rezeptur   |
|    | In Tabelle b) welche Polymerisationsversuche beinhaltet, bedeuten:  |
| 35 | 8 den der Lactamschmelze zugefügten Gewichtsanteil an Flüssiginitiator  |

- 9 die Anzahl Lactammoleküle pro aktives Flüssig-  
initiator-Teilchen
- 10 die Temperatur der Lactamschmelze während des  
5 Polymerisationsverlaufs in °C
- 11 die gewählte Polymerisationszeit in Min
- 12 die gewählte Lactammenge in g
- 10 13 die Zeit  $T_u$  nach der ein die Schmelze konti-  
nuierlich mischender Magnetprüher üblicher Bau-  
art, zufolge der ansteigenden Viskosität der po-  
lymerisierenden Schmelze stehen bleibt in Sek.
- 15 14 die relative Lösungsviskosität des Polymerisats
- 15 15 das Schmelzpunktmaximum des Polymerisates aus  
der DSC-Messkurve in °C
- 20 16 der Methanolextraktanteil des Produktes beste-  
hend aus nicht umgesetztem Lactam sowie Solvati-  
sierungsmittel und freigesetzter protischer Ver-  
bindung.
- 25

#### Versuche 1 bis 7 (Tabelle 1a und 1b)

Bei den Beispielen 1 bis 7 wurde ein Flüssiginitiator  
30 verwendet, der DCC als Verbindung C enthielt. Ergän-  
zend ist meist Nylostab S-EED das protische Mittel P,  
das zum Teil ergänzend mit einem linearen Carbonsäu-  
reamid eingesetzt ist, wobei P je im Unterschuss be-  
zogen auf B, die Base vorliegt, so dass direkt ein  
35 Teil des Methylats als protisches Mittel P wirken  
kann.



Zur Herstellung wurde so vorgegangen, dass man unter Inertgas und Feuchteausschluss das Solvatisierungsmittel S vorlegt, die Komponenten P darin löst und so-  
dann unter Wärme- und Vakuumeinwirkung bei 80-100 °C  
die Base B (als 30 %ige methanolische Lösung von NaO-Me) langsam zutropft, und den Methanol (Lösemittelanteil und Neutralisationsprodukt) kontinuierlich entfernt und danach das DCC zufügt, danach die Reaktionsmischung solange erwärmt bis eine klare Lösung vorliegt und sodann auf Raumtemperatur abkühlt. Danach wird der lagerstabile Flüssiginitiator einem Polymerisationstest entsprechend Tabelle 1b) unterworfen.

Es entstehen Polymerisate, die sich beim Erstarren spontan von der Glaswand lösen und eine Polylactammatrix darstellen, welche direkt stabilisiert ist gegen Hitze- und Bewitterungsabbau.

Obwohl jeder Flüssiginitiator bereits Bestandteile enthält, welche im Polymerisat Zusatzaufgaben übernehmen, wurde er nur in einer Konzentration von 2,7-3,85 Gew.-% angewendet um Polylactam mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 200 (Zahlenmittel) herzustellen.

Die Polymerisate besitzen je den erwarteten Wert der rel. Lösungsviskosität, besitzen einen hohen Schmelzpunkt und tiefen Extraktanteil und sind von heller Farbe.

#### **Versuche 8 bis 14 (Tabellen 2a und 2b)**

Die Versuche 8 bis 14 sind in den Tabellen 2a und 2b zusammengefasst. Die protische Verbindung P ist dabei

je im molaren Überschuss bezogen auf das Carbodiimid C und zum Teil auch auf die Base B eingesetzt, so dass sich ihr deprotonierter Hauptanteil mit dem Carbodiimid umsetzen kann.

5

In allen Fällen stellen protische Polyamidstabilisatoren (Hitze- und Bewitterungsabbau) oder Verarbeitungshilfsmittel einen wesentlichen Anteil von P dar, und ein verbleibender Anteil besteht je aus Lactam-6.

10

Für die Herstellung wurden wieder die Komponenten P in S gelöst und sodann bei 80-100 °C und Vakuumeinwirkung das Neutralisationsmittel, NaOMe (zu ca. 30 % gelöst in Methanol), zugetropft und dadurch kontinuierlich Methanol (Lösemittel für die Base und Neutralisationsprodukt) abgezogen. Nach erfolgter Deprotonierung von P wurde bei 80-100 °C das Carbodiimid zugefügt und so lange bei 80-100 °C gerührt bis eine klare Lösung vorlag, sodann auf Raumtemperatur abgekühlt und der bereitgestellte Flüssiginitiator gemäss Tabelle 2b für die Polymerisation von Lactam-12 eingesetzt.

15

20

25

Wie die Analyseergebnisse zeigen, wird die Polymerisation je langsam ausgelöst und führt zu Polymerisat von hoher Viskosität, wobei die Schmelzpunkte je über 170 °C und die Gesamtextraktwerte je unterhalb von 6 Gew.-% lagen.

30

Bei Polymerisat 11, mitenthaltend Verarbeitungshilfsmittel als protische Verbindung, erfolgt spontanes Entformen des Polymerisates nach Abkühlung.

35

Bei den Flüssiginitiatoren gemäss Tabelle 2 muss zur Erzielung eines Polymerisationsgrades von 200 (Zahlenmittel) je ein Gewichtsanteil von ca. 3-4 % ver-

wendet werden, weil die mitverwendeten Stabilisatoren zweckes Verhinderung von Flüchtigkeit je Molekulargewichte von mehr als 300 besitzen.

5

#### Versuche 15 bis 21 (Tabelle 3a und 3b)

10 In Tabelle 3a und 3b sind Versuche mit aromatischem Carbodiimid zusammengefasst. Die ausgewählten Versuche zeigen die breite Variationsmöglichkeit der Erfindung in dem

- bei Versuch 15 bis 18 die Base vollständig die protische Verbindung darstellt, sich
- 15 - bei Versuch 19 die protische Verbindung je zu ca. 50 % von Methanol und von Lactam-6 ableitet, sowie
- bei Versuch 20 und 21 zu 50 % aus Stabilisator und Methanol besteht.

20

Um die Variationsbreite der Herstellmöglichkeit darzustellen, wurden zur FI-Herstellung zusätzlich verschiedene Synthesewege beschriftet. Dabei entsprechen Versuch 15-17 derselben Rezeptur, und bei Versuch 18 ist lediglich der Solvatisierungsmittelanteil erhöht. 25 Dabei wurden:

- Bei Versuch 15 das NaOMe als 30 %ige Lösung bei 80 °C in S eingetragen und der Methanol über 30 Wärme- undVakuumeinwirkung vollständig entfernt, wonach man das Carbodiimid zufügte und bei 80-100 °C während 30 Minutern mit dem NaOMe umsetzte und danach abkühlte
- 35 - Bei Versuch 16 und 17 das Carbodiimid bei Raumtemperatur in S gelöst, dsodann erwärmt und da-

nach das NaOMe als methanolische Lösung unter gleichzeitiger Vakuumeinwirkung langsam zuge-  
tropft, wobei bei Versuch 16 die Temperatur der  
Lösung bei 90-95 °C und bei Versuch 17 bei 110-  
120 °C lag und diese Temperatur je ca. 70 Minu-  
ten aufrechterhalten wurde.

- Bei Versuch 15 und 16 schloss sich eine Nachbe-  
handlung zwecks vollständiger Entfernung von  
Rstmethanol über Vakuumeinwirkung bei 120 °C  
während 100 Minuten und einem Vakuum von 50 Torr  
an.

Weil bei Versuch 15, 16 und 17 ein Nieder-  
schlagsanteil verblieb, wurde bei Versuch 18 der  
S-Anteil von 6 auf 8 Solvatisierungsmoleküle pro  
C erhöht und bei der Herstellung entsprechend  
Versuch 17 verfahren, wonach ein Produkt ohne  
Feststoffanteil resultierte.

- Bei Versuch 19 und 20, wo Lactam 6 bzw. Nylostab  
S-EED als spezielles P mitverwendet ist, wurde  
je das P in S gelöst, sodann bei ca. 100 °C und  
Vakuumeinwirkung und langsamer Temperaturerhö-  
hung bis 130 °C während ca. 80 Minuten Rest-  
methanol entfernt, danach die Wärmezufuhr unter-  
brochen und bei ca. 90 °C das C zugefügt und  
nachfolgend innerhalb von ca. 1 h auf Raumtempe-  
ratur abgekühlt. Diese Produkte zeigen keinen  
Niederschlagsanteil.

- Bei Versuch 21 wurde wieder so verfahren, dass  
man P und C gemeinsam in S löste, auf ca. 95 °C  
erwärmte, und sodann unter Vakuum- und Wärmeein-  
wirkung das in Methanol gelöste NaOMe zufügte  
und das Vakuum noch während 50 Minuten bei 95 °C  
aufrechterhielt und sodann abkühlte. Der resul-

tierende FI ist von sehr heller Eigenfarbe und weist noch einen Restmethanolanteil auf, der den Polymerisationsverlauf etwas verzögert.

5 Alle auf Stabilisator 7000 basierten Flüssiginitiatoren weisen relativ lange  $T_u$ -Zeigen auf und sind damit speziell geeignet für Verfahren, wo die frisch  
 10 aktivierte Lactamschmelze spezielle Verfahrensschritte durchlaufen muss, wie z.B. die Herstellung von Faser-  
 verbundwerkstoffen, wobei eine vollständige Imprägnierung der Faserstrukturen ideal gewährleistet ist.

## Versuch 22

15 Ergänzend wurde geprüft, ob sich im erfindungsgemässen FI ein Teil des Carbodiimids C durch Isocyanat I ersetzen lässt.

20 Dazu wurde in einem Reaktionsansatz von 30 g Feststoffanteil Phenylisocyanat, PI, mit DCC im Molverhältnis von 40:60 eingesetzt, als protisches Mittel, P, Nylostab S-EED zu 0,8 mitverwendet und mit  
 25 1,02 NaOMe (je Äquivalentteile bezogen auf PI + DCC), umgesetzt, wobei die Reaktion im S-Mittel entsprechend 4 DMPU und 3 NMP (je Molteile bezogen auf die Summe PI + DCC) durchgeführt wurde.

30 Dazu löste man Ny in S, erwärmte auf 100 °C fügte danach NaOMe als 30 %ige Lösung in MeOH zu und danach tropfenweise das PI. Nachfolgend wurde während  
 30 Min. bei 100 °C Vakuum angelegt, sodann bei 100 °C das DCC zugefügt, während weiteren 10 Min. bei 100 °C belassen und danach abgekühlt.

35 Es resultierte ein FI ohne Feststoffanteil, der im

Polymerisationstest unter Bedingungen wie in Tabelle 1b beschrieben , eine Zeit  $T_u$  von 25 Sek. bewirkte, und zu Polylactam-12 mit einem SMP von  $177,2^\circ\text{C}$  bei einer Lösungsviskosität von 1,865 führte.

5

Ergänzend wurden mit den beschriebenen Flüssiginitiatoren viele Anwendungsversuche durchgeführt.

10

Dabei zeigte sich als allgemeine Regel, dass sich bei Lactam 12 die Polymerisation durch Temperaturerhöhung stark beschleunigen lässt.

15

Setzt man dabei den jeweiligen FI so ein, dass eine Anwendungskonzentration von 0.5 Äquiv.-%, bezogen auf Lactam-12, vorliegt (1 FI-Teilchen auf 200 Lactammoleküle), so genügt bei  $250^\circ\text{C}$  eine Zeit von ca. 5 Minuten und bei  $300^\circ\text{C}$  von lediglich ca. 1 Minute für den weitgehenden Umsatz des Lactams zum Polylactam (Restlactamgehalt 0,5-1,0 Gew.-%). Wird diese Temperatur länger aufrecht erhalten , so kommt es, insbesondere bei hohen Temperaturen, zu Nebenreaktionen, wobei die aus der Literatur bekannten Vernetzungsstrukturen dominant werden können, wodurch einerseits die Festigkeit und Zähigkeit ansteigt, andererseits die Weiterverarbeitbarkeit erschwert wird.

20

25

30

Zusätzlich wurde auch Lactam-6 mit FI gemäss Versuch 9, 22 und 29 und einer Zugabemenge an FI entsprechend 0,5 Äquiv.-% bezogen auf Lactam-6 zum Polylactam umgesetzt.

35

Das Lactam wurde dazu sorgfältig getrocknet. Die Polymerisation erfolgte identisch zu den Bedingungen bei Lactam-12, d.h. während 30 Minuten bei  $200^\circ\text{C}$ . Die Produkte besitzen je einen Restlactamgehalt von ca. 10 Gew.-% und ein SMP-Maximum im DSC von ca.

215 °C und zeigen spontanes Ablösen von der Gefäßwand.

Patentansprüche

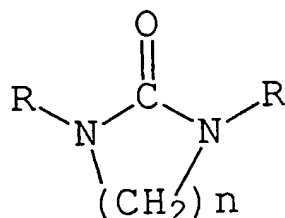
1. Flüssiginitiator für die Durchführung der anio-  
nischen Lactampolymerisation,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 daß er ein Umsetzungsprodukt von Carbodiimid C  
mit einer protischen Verbindung P und einer Base  
B in einem aprotischen Solvatisierungsmittel S  
enthält.
- 10 2. Flüssiginitiator nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß das Carbodiimid C eine alipha-  
tische, cycloaliphatische, aromatische oder ali-  
phatisch-aromatische Grundstruktur besitzt.
- 15 3. Flüssiginitiator nach Anspruch 2, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß C ausgewählt ist aus N,N'-  
Diisopropylcarbodiimid, N,N'-Di-(o-tolyl)-  
carbodiimid, N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid,  
2,2',6,6'-Tetraisopropylphenylcarbodiimid und  
Poly-(2,2-diisopropyl)-p-phenylencarbodiimid.
- 20 4. Flüssiginitiator nach mindestens einem der An-  
sprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er  
ein Umsetzungsprodukt enthält bei dem das Carbo-  
diimid durch 1-50 Äquivalentprozent Isocyanat  
ersetzt worden ist.
- 25 5. Flüssiginitiator nach mindestens einem der An-  
sprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die  
protische Verbindung P einen  $pK_A > 13$  aufweist.
- 30 6. Flüssiginitiator nach Anspruch 5, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß die protonische Verbindung P  
ausgewählt ist aus Alkoholen mit 1-12 C-Atomen,  
insbesondere 1-6 C-Atomen, Carbonsäureamiden,  
Aminen und/oder sterisch gehinderten aliphati-  
schen Aminen.



7. Flüssiginitiator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäureamide sind aus linearen und/oder cyclischen Monomeren, mit 2-20 C-Atomen aufgebaut sind.
- 5 8. Flüssiginitiator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Carbonsäureamid zusätzlich Strukturelemente hat die eine sterisch gehinderte protische Gruppe aufweisen.
- 10 9. Flüssiginitiator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine substituierte aromatische Amine sind.
- 15 10. Flüssiginitiator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Kation der Base B ein Alkali- oder Erdalkaliumion oder Tetraalkylammonium ist und die Base ausgewählt ist aus Alkoholat, Amid, Hydrid oder Alkylanion.
- 20 11. Flüssiginitiator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Base B eine Alkali- oder Erdalkalialkoholat ist.
- 25 12. Flüssiginitiator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Solvatisierungsmittel S eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische organische Verbindung ist, die solvatisierende Strukturelemente besitzt, die keine aziden H-Atome aufweisen.
- 30 13. Flüssiginitiator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß S eine polare aprotische Verbindung ausgewählt aus der Gruppe veretherte Polyglykole, flüssige Phthalsäureester, N-alkylierte Harnstoff-Verbindungen, N-alkylierte Car-

bonsäureamide oder deren Gemische ist.

14. Flüssiginitiator nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Harnstoffverbindung ein Tetraalkylharnstoff mit 1-20 C-Atomen ist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe Tetramethylharnstoff, Tetraethylharnstoff, Tetrabutylharnstoff oder eine cyclische Struktur gemäß der allgemeinen Formel I



(I)

in welcher R ein Alkylrest mit 1-5 C-Atomen, insbesondere ein Methylrest und wobei n 2 oder 3 ist.

15. Flüssiginitiator nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß S ein cyclisches 5-7 gliedriges N-alkyliertes Carbonsäureamid ist und der Alkylrest 1-12 C-Atome besitzt, wobei auch Heteroatome enthalten sein können.

16. Flüssiginitiator nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß S N-Methylpyrrolidon, N-Octylpyrrolidon, N-Cyclohexylpyrrolidon, N-Octylcaprolactam oder ein Gemisch hiervon ist.

17. Flüssiginitiator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich herstellungs- und/oder verwendungsbedingte Zusätze enthält.

18. Flüssiginitiator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt erhalten worden ist mit der Maßgabe, daß B:P:C im Verhältnis von 0,2-1,1:0,2-4:1 eingesetzt worden sind.
19. Flüssiginitiator nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis B:P:C 0,8-1,1:0,8-1,2:1 ist.
20. Verfahren zur Herstellung eines Flüssiginitiators nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt im Solvatisierungsmittel S unter Inertgasführung und Feuchtigkeitsausschluß im Bereich von Raumtemperatur bis 140 °C hergestellt wird, wobei niedermolekulare Lösemittel für die Base und Neutralisationsprodukte der Base, insbesondere niedermolekulare Alkohole entfernt werden.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß in einem vorgelagerten Schritt die Verbindung P mit der Base B umgesetzt wird, so daß P in basischer Form vorliegt und daß dann die deprotonisierte Verbindung P mit dem Carbodiimid umgesetzt wird und die Umsetzung im Solvatisierungsmittel erfolgt.
22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß man getrennt in einem Anteil Solvatisierungsmittel S P löst und P über Basezugabe B in die anionische Salzform überführt und flüchtige Reaktionsprodukte sowie die Polymerisation behindernde Löse- und Schutzmittelreste entfernt und daß man danach das Carbodiimid im Solvatisierungsmittel S und die deprotonisierte Verbindung P im Solvatisierungsmittel S zusammenfügt und zum Flüssiginitiator umsetzt.

23. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig C und P in S gelöst und anschließend B zugefügt wird, wonach die Base in der protonierten Form entfernt wird.
- 5 24. Polymergranulat herstellbar durch kontinuierliche oder diskontinuierliche anionische Polymerisation von Lactam mit einem Flüssiginitiator nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19.
- 10 25. Polymergranulat nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß als Lactam Lactam-6 und/oder Lactam-12 verwendet worden ist.
- 15 26. Polymergranulat nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Lactamschmelze der Flüssiginitiator in einer Konzentration von 0,3-10 Gew.-% zugefügt worden ist.
27. Flüssiginitiator nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß eine Konzentration von 0,5-3 Gew.-% eingestellt worden ist.
- 20 28. Polymergranulat nach mindestens einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymergranulat kontinuierlich auf einem Doppelwellenextruder hergestellt worden ist.
- 25 29. Verwendung des Flüssiginitiators nach einem der Ansprüche 1 oder 9, zur direkten Herstellung von Gebrauchsgegenständen aus Polylactam in einem diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Prozess der Art Monomerguss, Extrusion, Spritz-, Schleuder- und Rotationsguss, Pultrusions-, Tauch- und Spritzverfahren, wobei der Flüssiginitiator jeweils der Lactamschmelze zugefügt wird.
- 30

Tabelle 1 b)

| Polymerisationsbedingungen |          |       |        |          |                      | Analyseergebnisse |         |            |  |
|----------------------------|----------|-------|--------|----------|----------------------|-------------------|---------|------------|--|
| Gew.%FK                    | für PG-N | T, °C | t, Min | LC-12, g | T <sub>g</sub> , Sek | η <sub>rel.</sub> | DSG Max | Extrakt, % |  |
| 8                          | 9        | 10    | 11     | 12       | 13                   | 14                | 15      | 16         |  |
| 3.00                       | 200      | 200   | 30     | 50       | 222                  | 1.715             | 176.0   | 2.81       |  |
| 3.85                       | 200      | 200   | 30     | 50       | 135                  | 1.794             | 176.4   | 2.31       |  |
| 2.89                       | 200      | 200   | 30     | 50       | 94                   | 1.801             | 177.4   | 1.33       |  |
| 3.57                       | 200      | 200   | 30     | 50       | 220                  | 1.830             | 176.3   | 3.36       |  |
| 3.00                       | 200      | 200   | 30     | 50       | 263                  | 1.721             | 176.2   | 2.88       |  |
| 2.72                       | 200      | 200   | 30     | 50       | 289                  | 1.730             | 176.3   | 3.48       |  |
| 3.20                       | 200      | 200   | 30     | 50       | 207                  | 1.800             | 178.9   | 2.90       |  |
|                            |          |       |        |          |                      |                   |         |            |  |
|                            |          |       |        |          |                      |                   |         |            |  |
|                            |          |       |        |          |                      |                   |         |            |  |
|                            |          |       |        |          |                      |                   |         |            |  |

Tabelle 1a)

| Versuchs-Nr. | Carbodiimid<br>C | Protische<br>Verbindung<br>P | Base<br>B | Solvatisierungs-<br>mittel<br>S | Äquivalentver-<br>hältnis<br>O:P:B:S | Feststoff total<br>[g] | Konzentration<br>Flüssigkeit<br>[mol/kg] |
|--------------|------------------|------------------------------|-----------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------|--|
|              | 1                | 2                            | 3         | 4                               | 5                                    | 6                      | 7  |
| 1            | DCC              | Ny                           | NaOMe     | NMP<br>NOP                      | 1 : 0.52 : 1.03 : 3<br>2             | 30                     | 0.84                                     |
| 2            | DCC              | Ny                           | NaOMe     | NOP<br>DMEU                     | 1 : 0.52 : 1.03 : 3<br>4             | 30                     | 0.65                                     |
| 3            | DCC              | Ny<br>Amid 23                | NaOMe     | DMPU                            | 1 : 0.30 : 1.03 : 5<br>0.42          | 30                     | 0.88                                     |
| 4            | DCC              | Ny<br>Amid 23                | NaOMe     | DMEU<br>NOP                     | 1 : 0.30 : 1.03 : 3<br>0.42<br>3     | 30                     | 0.70                                     |
| 5            | DCC              | Ny                           | NaOMe     | NMP<br>NOP                      | 1 : 0.52 : 1.03 : 3<br>2             | 30                     | 0.84                                     |
| 6            | DCC              | Ny                           | NaOMe     | NMP                             | 1 : 0.52 : 1.03 : 6                  | 30                     | 0.92                                     |
| 7            | DCC              | Ny                           | NaOMe     | NOP                             | 1 : 0.52 : 1.03 : 4                  | 30                     | 0.78                                     |

Tabelle 2a)

| Ver-<br>suchs-<br>Nr. | Carbodiimid<br>C | Protische<br>Verbindung<br>P | Base<br>B | Solvelierungs-<br>mittel<br>S | Äquivalentverhältnis<br>C:P:B:S                   | Feststoff<br>total<br>[g] | Konzentration<br>Flüssigl.<br>[mol/kg] |
|-----------------------|------------------|------------------------------|-----------|-------------------------------|---|---------------------------|--|
|                       | 1                | 2                            | 3         | 4                             | 5   | 6                         | 7                                      |
| 8                     | DCC              | Ny<br>CL                     | NaOMe     | NOP<br>DMEU                   | 1 : 0.35 : 1.02 : 3<br>0.70 4                     | 18                        | 0.698                                  |
| 9                     | DCC              | I 245<br>Ny<br>T 571<br>CL   | NaOMe     | NOP<br>DMEU                   | 1 : 0.15 : 1.02 : 3<br>0.15 4<br>0.10 .<br>0.65 . | 18                        | 0.680                                  |
| 10                    | DCC              | Ny<br>I 5057<br>CL           | NaOMe     | NOP<br>DMEU                   | 1 : 0.30 : 1.02 : 3<br>0.05 4<br>0.70 .           | 18                        | 0.693                                  |
| 11                    | DCC              | EBS<br>CL                    | NaOMe     | NOP<br>DMEU                   | 1 : 0.30 : 1.05 : 4<br>0.70 3                     | 20                        | 0.654 *)                               |
| 12                    | DCC              | Ny<br>CL                     | NaOMe     | NOP<br>DMEU                   | 1 : 0.30 : 1.30 : 3<br>1.00 4                     | 18                        | 0.680                                  |
| 13                    | DCC              | Ny<br>T 571<br>CL            | NaOMe     | NOP<br>DMEU                   | 1 : 0.30 : 1.30 : 3<br>0.05 4<br>0.95 .           | 18                        | 0.674                                  |
| 14                    | DCC              | Ny<br>T 571<br>CL            | NaOMe     | NOP<br>DMEU                   | 1 : 0.60 : 1.55 : 3.5<br>0.08 4.0<br>0.90 .       | 25                        | 0.600                                  |

\*) entformt spontan (Glas)

Tabelle 2 b)

| Polymerisationsbedingungen |                      |       |        |          |         | Analyseergebnisse |         |            |  |
|----------------------------|----------------------|-------|--------|----------|---------|-------------------|---------|------------|--|
| Gew.%FK                    | fu <sup>1</sup> PG-N | T, °C | t, Min | LC-12, g | Tu, Sek | η <sub>rel.</sub> | DSC Max | Extrakt, % |  |
| 8                          | 9                    | 10    | 11     | 12       | 13      | 14                | 15      | 16         |  |
| 3.60                       | 200                  | 200   | 25     | 50       | 211     | 1.962             | 174.9   | 2.95       |  |
| 3.70                       | 200                  | 200   | 25     | 50       | 255     | 1.841             | 170.7   | 5.46       |  |
| 3.61                       | 200                  | 200   | 25     | 50       | 210     | 1.984             | 173.5   | 2.54       |  |
| 3.10                       | 200                  | 200   | 25     | 50       | 244     | 2.355             | 175.1   | 4.15       |  |
| 3.68                       | 200                  | 200   | 25     | 50       | 139     | 2.075             | 175.4   | 1.79       |  |
| 3.71                       | 200                  | 200   | 25     | 50       | 201     | 2.036             | 176.6   | 184        |  |
| 4.17                       | 200                  | 200   | 25     | 50       | 225     | 1.889             | 176.0   | 3.67       |  |



Tabelle 3 a)

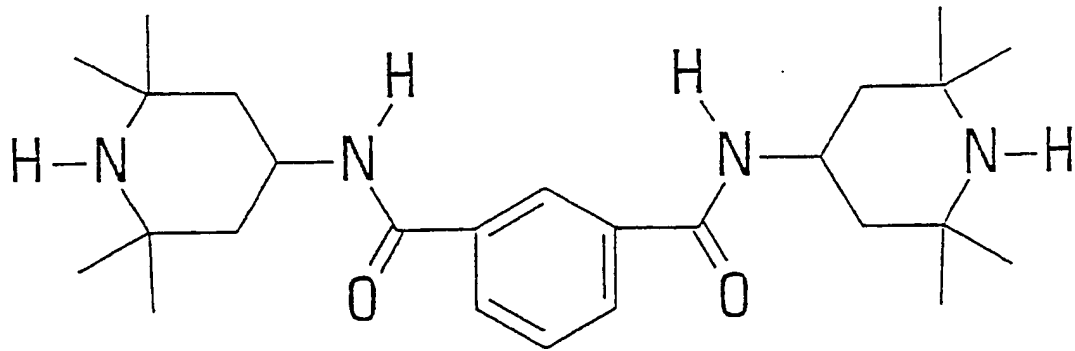
| Ver-<br>suchs-<br>Nr. | Carbodiimid<br>(C) | Protische<br>Verbindung<br>(P) | Base<br>(B) | Solvatisie-<br>rungsmitel<br>(S) | Äquivalen-<br>zverhältnis<br>C : P : B : S | Feststoff<br>total<br>[g] | Konzentration<br>on Flüssigint.<br>[mol/kg] |
|-----------------------|--------------------|--------------------------------|-------------|----------------------------------|--|---------------------------|---|
|                       | 1                  | 2                              | 3           | 4                                | 5  | 6                         | 7   |
| 15                    | S 7000             | -                              | NaOMe       | DMPU                             | 1 : - : 1.01 : 6                           | 30                        | 0.844                                       |
| 16                    | S 7000             | -                              | NaOMe       | DMPU                             | 1 : - : 1.01 : 6                           | 30                        | 0.844                                       |
| 17                    | S 7000             | -                              | NaOMe       | DMPU                             | 1 : - : 1.01 : 6                           | 30                        | 0.844                                       |
| 18                    | S 7000             | -                              | NaOMe       | DMPU                             | 1 : - : 1.01 : 8                           | 30                        | 0.692                                       |
| 19                    | S 7000             | CL                             | NaOMe       | DMPU                             | 1 : 0.49 : 1.01 : 6                        | 40                        | 0.812                                       |
| 20                    | S 7000             | Ny                             | NaOMe       | DMPU                             | 1 : 0.5 : 1.01 : 7                         | 40                        | 0.707                                       |
| 21                    | S 7000             | Ny                             | NaOMe       | DMPU                             | 1 : 0.5 : 1.01 : 7                         | 40                        | 0.707                                       |

Tabelle 3 b)

| Polymerisationsbedingungen |          |       |         |         |         | Analyseergebnisse |         |            |  |
|----------------------------|----------|-------|---------|---------|---------|-------------------|---------|------------|--|
| Gew. % FK                  | für PG-N | T, °C | t, Min. | LC-12 g | Td, Sek | $\eta_{rel}$      | DSC Max | Extrakt, % |  |
| 8                          | 9        | 10    | 11      | 12      | 13      | 14                | 15      | 16         |  |
| 2.96                       | 200      | 200   | 30      | 50      | 280     | 1.909             | 168.3   | 10.87      |  |
| 2.96                       | 200      | 200   | 30      | 50      | 270     | 1.933             | 169.4   | 8.32       |  |
| 2.96                       | 200      | 200   | 30      | 50      | 260     | 1.917             | 169.0   | 9.73       |  |
| 3.61                       | 200      | 200   | 30      | 50      | 225     | 1.982             | 173.6   | -          |  |
| 3.08                       | 200      | 200   | 30      | 50      | 225     | 2.053             | 171.7   | 5.16       |  |
| 3.54                       | 200      | 200   | 30      | 50      | 255     | 1.938             | 171.0   | 5.54       |  |
| 3.54                       | 200      | 200   | 30      | 50      | 380     | 1.626             | 159.9   | -          |  |

**Abb: 1**

Nylostab S



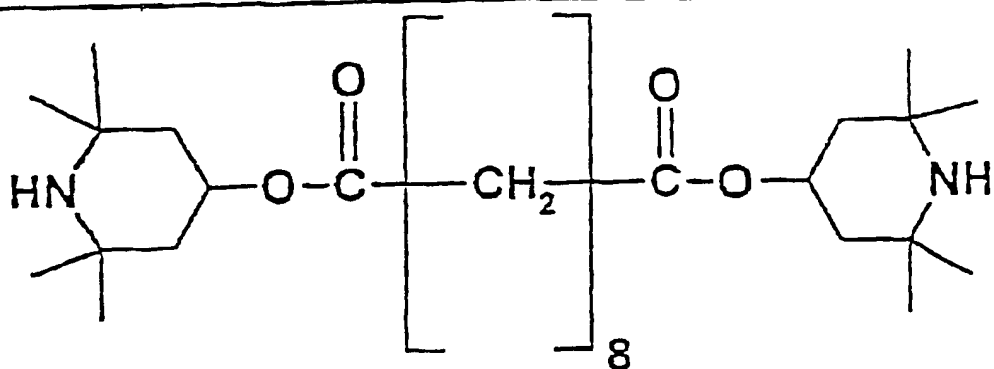
***1,3-benzendicarboxamide, N,N'-  
bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyI)***

Abb: 2

---

TINUVIN 770

---



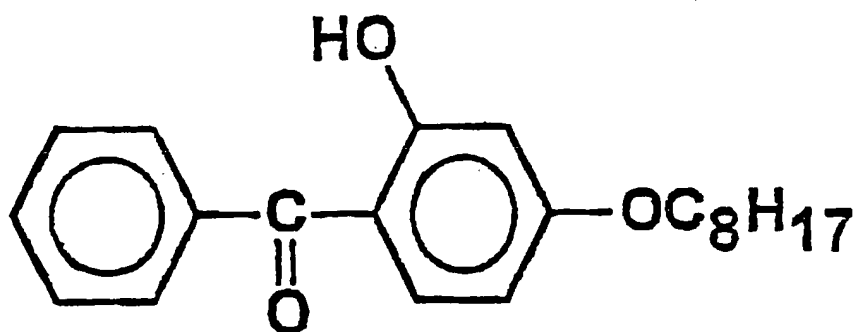
---

Mw = 481, Mp = 81-85°C

CAS : 52829-07-9

Abb: 3

**CHIMASSORB 81**



**M<sub>w</sub> = 326, M<sub>p</sub> = 48°C**

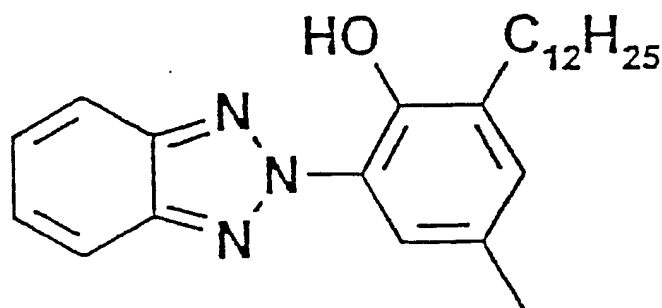
10/11

Abb: 4

---

TINUVIN 571

---

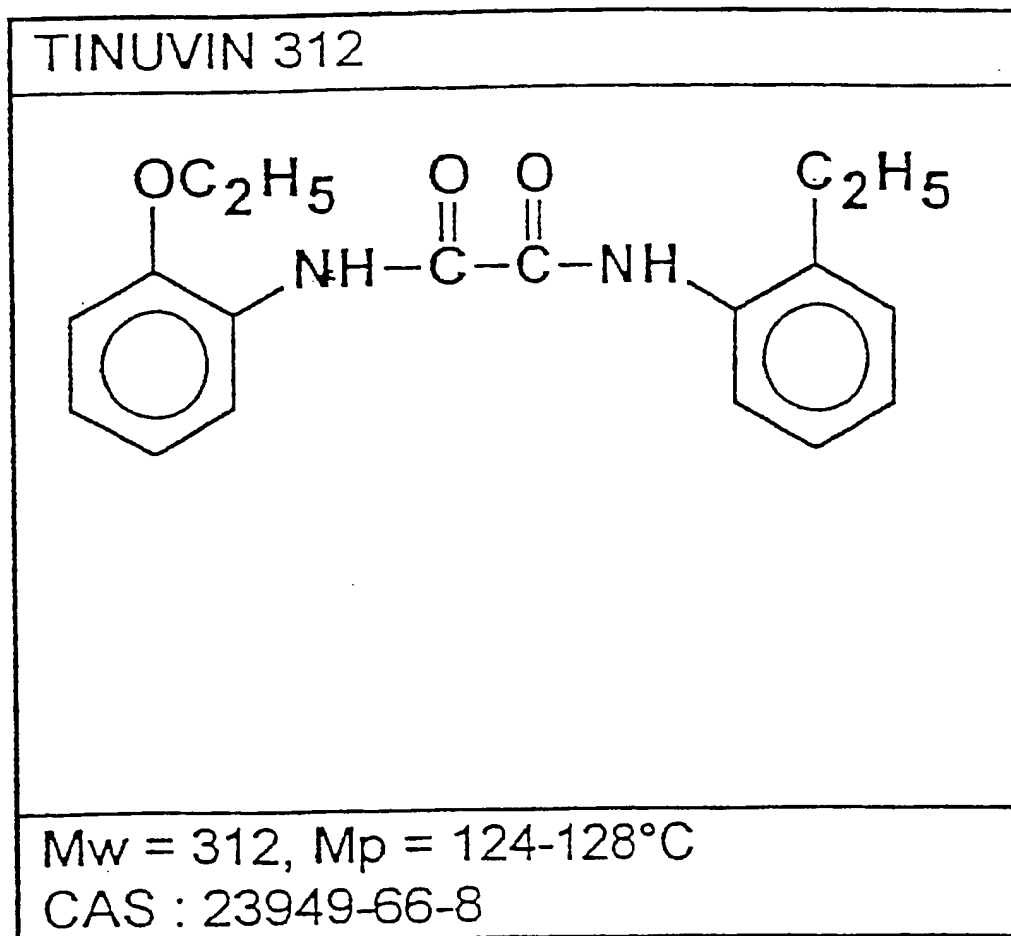


---

Mw = 393.6 , Mp = liquidCAS : 23328-53-2

---

Abb: 5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11881

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G69/20 C08G69/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | EP 0 872 508 A (INVENTA AG)<br>21 October 1998 (1998-10-21)<br>& DE 197 15 679 A<br>22 October 1998 (1998-10-22)<br>cited in the application<br>---- |                       |
| A          | EP 0 786 482 A (INVENTA AG)<br>30 July 1997 (1997-07-30)<br>& DE 196 02 683 C<br>18 September 1997 (1997-09-18)<br>cited in the application<br>----- |                       |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 2001

Date of mailing of the international search report

07/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11881

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0872508 A                              | 21-10-1998          | DE 19715679 A              | 22-10-1998          |
|   |                     | AU 724986 B                | 05-10-2000          |
|   |                     | AU 6068098 A               | 22-10-1998          |
|   |                     | BR 9801063 A               | 14-12-1999          |
|   |                     | CA 2231821 A               | 15-10-1998          |
|   |                     | CN 1196361 A               | 21-10-1998          |
|   |                     | DE 59800236 D              | 21-09-2000          |
|   |                     | ES 2151304 T               | 16-12-2000          |
|   |                     | JP 10292041 A              | 04-11-1998          |
|   |                     | PL 325808 A                | 26-10-1998          |
|   |                     | US 6013758 A               | 11-01-2000          |
|   |                     |                            |                     |
| EP 0786482 A                              | 30-07-1997          | DE 19602683 C              | 18-09-1997          |
|   |                     | DE 59702170 D              | 21-09-2000          |
|   |                     | JP 9208690 A               | 12-08-1997          |
|   |                     | US 5760164 A               | 02-06-1998          |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G69/20 C08G69/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

# B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

# C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A          | EP 0 872 508 A (INVENTA AG)<br>21. Oktober 1998 (1998-10-21)<br>& DE 197 15 679 A<br>22. Oktober 1998 (1998-10-22)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>---  |                    |
| A          | EP 0 786 482 A (INVENTA AG)<br>30. Juli 1997 (1997-07-30)<br>& DE 196 02 683 C<br>18. September 1997 (1997-09-18)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>----- |                    |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11881

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0872508 A                                       | 21-10-1998                    | DE 19715679 A                     | 22-10-1998                    |
|  |                               | AU 724986 B                       | 05-10-2000                    |
|  |                               | AU 6068098 A                      | 22-10-1998                    |
|  |                               | BR 9801063 A                      | 14-12-1999                    |
|  |                               | CA 2231821 A                      | 15-10-1998                    |
|  |                               | CN 1196361 A                      | 21-10-1998                    |
|  |                               | DE 59800236 D                     | 21-09-2000                    |
|  |                               | ES 2151304 T                      | 16-12-2000                    |
|  |                               | JP 10292041 A                     | 04-11-1998                    |
|  |                               | PL 325808 A                       | 26-10-1998                    |
|  |                               | US 6013758 A                      | 11-01-2000                    |
| EP 0786482 A                                       | 30-07-1997                    | DE 19602683 C                     | 18-09-1997                    |
|  |                               | DE 59702170 D                     | 21-09-2000                    |
|  |                               | JP 9208690 A                      | 12-08-1997                    |
|  |                               | US 5760164 A                      | 02-06-1998                    |